

3种坚果油的挥发性成分提取及关键风味成分分析

贾 潇,周 琦,杨旸旒

(中国农业科学院油料作物研究所 油料油脂加工技术国家地方联合工程实验室,农业部油料加工重点实验室,油料脂质化学与营养湖北省重点实验室,武汉 430062)

摘要:对比了溶剂辅助蒸发萃取(SAFE)和顶空固相微萃取(HS-SPME)对3种坚果油(花生油、核桃油、巴旦木油)挥发性风味成分的提取效果,并通过芳香提取物稀释分析确定关键风味成分。结果表明:采用HS-SPME可以从3种坚果油中分别分离并检出21、26和25种挥发性成分;采用SAFE可以分别分离并检出27、40和40种挥发性成分。根据香气稀释因子,花生油的关键风味成分包括苯甲醛、2-苯乙醛、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、2-乙基吡嗪和2-戊基呋喃,核桃油的关键风味成分包括反,反-2,4-庚二烯醛、苯甲醛、癸酸、辛酸、壬酸、2-乙基-5-甲基吡嗪和2-戊基呋喃,巴旦木油的关键风味成分以壬醛、己酸、辛酸和4-烯丙基苯甲醚为主。

关键词:溶剂辅助蒸发萃取;顶空固相微萃取;挥发性风味成分;花生油;核桃油;巴旦木油

中图分类号:TS225.1;TS227 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2020)07-0035-07

Extraction of volatile flavors of three kinds of nut oils and their key flavor compounds

JIA Xiao, ZHOU Qi, YANG Yini

(Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Key Laboratory of Oilseeds Processing, Ministry of Agriculture, Oil Crops and Lipids Process Technology National & Local Joint Engineering Laboratory, Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

Abstract: The extraction effects of solvent-assisted flavor evaporation (SAFE) and headspace solid phase microextraction (HS-SPME) on the volatile flavors of three kinds of nut oils (peanut oil, walnut oil and almond oil) were compared, and the key flavor components were identified by aromatic extract dilution analysis (AEDA). The results showed that 21, 26 and 25 kinds of volatile flavors were obtained from peanut oil, walnut oil and almond oil by HS-SPME, and 27, 40 and 40 kinds of volatile compounds were detected by SAFE. According to flavor dilution factor, the key components of peanut oil were benzaldehyde, 2-phenylethanal, 2-methyl pyrazine, 2,5-dimethyl pyrazine, 2-ethyl-5-methylpyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl pyrazine, 2-ethylpyrazine and 2-amyl furan. The key flavor components of walnut oil included (*E,E*)-2,4-heptandienal, benzaldehyde, decanoic acid, caprylic acid, nonanoic acid, 2-ethyl-5-methyl pyrazine and 2-amyl furan. The key flavor components of almond oil were nonaldehyde, hexanoic acid, octoic acid and 4-allylanisole.

Key words: solvent-assisted flavor evaporation; headspace solid phase microextraction; volatile flavor; peanut oil; walnut oil; almond oil

收稿日期:2019-10-22;修回日期:2020-03-01

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31871838)

作者简介:贾 潇(1991),女,实习研究员,硕士,研究方向为油脂风味化学(E-mail)jiaxiao@caas.cn。

通信作者:周 琦,副研究员(E-mail)zhouqi@caas.cn。

花生、核桃和巴旦木是产量很高的3种坚果。据联合国粮农组织数据显示,2017年我国花生、核桃和巴旦木的产量分别为1715.0万、192.5万、5.2万t。坚果中油脂含量较高,占果实质量的40%~60%^[1]。与大宗植物油相比,坚果油不饱和脂肪酸

含量较高。研究表明,不饱和脂肪酸可以有效降低低密度脂蛋白胆固醇的含量,并且可以有效预防心血管疾病、高血压、心肌梗塞等疾病的发生^[2-3],因此坚果油的开发具有十分广阔的前景和重要的意义。

风味是油脂的重要感官特性,直接影响消费者的接受程度。花生、核桃和巴旦木生产的油脂香味浓郁,香气接近但又各具特色。对于花生油风味的研究大多集中于加工工艺对其风味的影响。刘晓君^[4]认为炒籽阶段对吡嗪类化合物形成非常重要。黄克震等^[5]研究表明微波处理可以显著提高花生油中具有烤香、坚果香、焦糖香和清香等气味特征的吡嗪、呋喃和吡啶类化合物的含量。另外,花生的烘烤时间^[6-10]和烘烤温度^[8-11]均会影响花生油气味的形成。而对于核桃油风味主要侧重于考察其气味化合物的组成。通常认为2,3-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、 α -呋喃甲醇、2-乙酰基吡咯、*D*-柠檬烯、(*E*)-2-癸烯醛、苯甲醛是核桃油关键气味成分^[12-17]。目前关于巴旦木油方面的研究较少,大多数研究主要集中于烘烤工艺与果仁风味的关系。烘烤时间^[18-24]、烘烤温度^[19-21]、传热介质^[21,25]均会显著影响巴旦木果仁风味的形成。通常认为二甲基吡嗪、三甲基吡嗪、2-甲基吡嗪、苯甲醛、苯甲醇、糠醛、(*E*)-2-庚烯醛、壬醛、1-辛烯-3-醇、(*Z*)-3-己烯-1-醇等是巴旦木主要气味组分^[19-26]。

上述研究大多数采用顶空固相微萃取法(HS-SPME)^[5,7,12,14,18,24]、同时蒸馏提取法^[22-23]和超临界流体萃取法^[20],但是在提取效果上都有一定的局限性。溶剂辅助蒸发(SAFE)是一种在低温、高真空下进行蒸馏提取挥发性物质的方法,挥发物经液氮冷冻收集,能够对中等和低挥发性成分进行高效提取,可以真实反映油脂中的原有风味组分,并在此基础上获得更准确的芳香提取物的稀释因子,通过确定每种挥发性成分在体系中的贡献从而明确不同坚果油中的关键风味物质。因此,本研究分别采用HS-SPME和SAFE对花生油、核桃油和巴旦木油风味物质进行提取,并比较两者的提取效果,通过芳香提取物稀释分析(AEDA)确定关键气味成分,确定上述3种坚果油的关键风味组分,从而为风味质量控制和掺伪判别提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

花生油、核桃油、巴旦木油均为市售一级压榨油。

二氯甲烷、正己烷、无水硫酸钠,分析纯; $C_7 \sim C_{22}$ 正构烷烃、2-甲基-3-庚酮标准品,美国Sigma公司。

1.1.2 仪器与设备

7890A-7000型气质联用仪,美国Agilent公司;DB-WAX毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m),美国J&W公司;ODP2嗅闻检测仪,德国Gerstel公司;溶剂辅助风味蒸发装置,德国Glasblaserei公司;手动固相微萃取进样器,美国Supelco公司;JA2003数字型电子天平;HH-1超级恒温水浴锅;分子涡轮泵,英国爱德华公司;分液漏斗、萃取瓶,北京玻璃仪器厂;氮吹仪;摇床。

1.2 试验方法

1.2.1 HS-SPME提取坚果油风味成分

准确称取5 g坚果油样品置入40 mL顶空瓶中,加入10 μ L质量浓度为0.816 μ g/ μ L 2-甲基-3-庚酮作为内标,加盖密封。置于40 $^{\circ}$ C的水浴中平衡20 min,用1 cm 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS型萃取头进行风味成分萃取,30 min后插入气相色谱进样口,250 $^{\circ}$ C条件下解吸5 min,待测。每种油脂重复3次。

1.2.2 SAFE提取坚果油风味成分

准确称取25 g坚果油样品,加入75 mL二氯甲烷,在4 $^{\circ}$ C摇床振荡8 h。安装好SAFE装置后,将混合物加到滴液漏斗中,将500 mL圆底烧瓶作为蒸馏瓶置于40 $^{\circ}$ C的恒温水浴中。将另一250 mL圆底烧瓶作为接收瓶置于液氮环境中,冷阱中也充满液氮。SAFE的蒸馏头夹层循环水温度为30 $^{\circ}$ C,用分子涡轮泵使系统压力保持在 10^{-5} kPa。待收集完毕后,在溶有挥发性组分的二氯甲烷溶液中加入过量的无水 Na_2SO_4 除水,氮吹浓缩至0.5 mL,放入冰箱冻存待测。每种油脂重复3次。

1.2.3 GC-O-MS条件

气相色谱条件:DB-WAX色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m);载气为高纯氮气(99.999%),流速1.0 mL/min;进样口温度250 $^{\circ}$ C;初始温度40 $^{\circ}$ C,保持2 min,以5 $^{\circ}$ C/min升温到220 $^{\circ}$ C,保持5 min。

质谱条件:离子源温度230 $^{\circ}$ C,电子能量70 eV,传输线温度280 $^{\circ}$ C,质量扫描范围(m/z)50~400。

嗅觉检测器:接口温度200 $^{\circ}$ C。3位评价员经培训后对样品进行嗅闻分析,记录下嗅闻到气味的时间、气味特性及气味强度。

挥发性化合物通过质谱数据库、保留指数(RI)和香气特性定性,通过内标法定量。

1.2.4 AEDA 操作步骤

取SAFE提取液0.5 mL,用 3^n ($n=1,2,3,\dots$)倍体积的二氯甲烷逐级稀释,再用GC-O-MS检测。直到在嗅闻口每位嗅闻员无法嗅闻到该化合物的气味为止。每个风味成分的最高稀释倍数即为香气稀释因子(FD)。

1.2.5 数据处理

使用Origin8.0作图,所有组别数据均测定3次后取平均值。

2 结果与分析

2.1 HS-SPME和SAFE对3种坚果油挥发性成分提取效果的比较

表1、表2分别为采用HS-SPME和SAFE提取的3种坚果油挥发性成分。

表1 HS-SPME提取的3种坚果油挥发性化合物

化合物	RI	气味特征	含量/($\mu\text{g/g}$)			鉴定方法
			花生油	核桃油	巴旦木油	
醛类						
己醛	1 063	青草、牛脂、脂肪	0.027 \pm 0.001	0.700 \pm 0.246	0.270 \pm 0.325	MS, RI, O
庚醛	1 168	脂肪、柑橘、腐臭	0.059 \pm 0.012	-	-	MS, RI
反-2-己烯醛	1 196	苹果、清新	0.085 \pm 0.009	-	-	MS, RI
辛醛	1 272	脂肪、肥皂、柠檬	0.053 \pm 0.009	-	0.118 \pm 0.108	MS, RI
反-2-庚烯醛	1 301	肥皂、脂肪、坚果	-	0.490 \pm 0.144	-	MS, RI, O
壬醛	1 376	脂肪、柑橘、清新	-	-	0.315 \pm 0.048	MS, RI
糠醛	1 427	面包、坚果、甜味	0.931 \pm 0.257	1.616 \pm 0.297	1.083 \pm 0.391	MS, RI
反,反-2,4-庚二烯醛	1 463	坚果、脂肪	-	0.210 \pm 0.061	-	MS, RI, O
癸醛	1 481	肥皂、橙皮、牛脂	-	0.054 \pm 0.064	-	MS, RI
苯甲醛	1 486	杏仁、焦糖	0.332 \pm 0.123	0.284 \pm 0.228	0.375 \pm 0.293	MS, RI
甲基糠醛	1 535	杏仁、焦糖	0.228 \pm 0.102	0.311 \pm 0.160	0.270 \pm 0.119	MS, RI
2-苯乙醛	1 601	蜂蜜、甜味	0.391 \pm 0.151	0.122 \pm 0.067	0.777 \pm 0.908	MS, RI
反,反-2,4-癸二烯醛	1 777	油炸、蜡味、脂肪	-	0.174 \pm 0.083	-	MS, RI
对甲氧基苯甲醛	1 971	薄荷、甜味	-	-	0.023 \pm 0.020	MS, RI
酯类						
γ -丁内酯	1 579	焦糖、甜味	0.091 \pm 0.015	0.082 \pm 0.011	-	MS, RI
γ -己内酯	1 657	甜味	-	-	0.065 \pm 0.056	MS, RI
γ -辛内酯	1 870	椰子	-	-	0.032 \pm 0.028	
酸类						
乙酸	1 405	酸味	-	0.928 \pm 0.426	-	MS, RI
己酸	1 801	汗味	0.137 \pm 0.078	0.254 \pm 0.076	-	MS, RI, O
庚酸	1 906	腐臭	-	0.160 \pm 0.175	-	MS, RI, O
辛酸	2 013	汗味、奶酪	-	0.038 \pm 0.024	0.061 \pm 0.082	MS, RI, O
壬酸	2 119	清新、脂肪	-	0.062 \pm 0.043	-	
酮类						
3-辛烯-2-酮	1 384	坚果、碾碎的臭虫	-	0.250 \pm 0.232	-	MS, RI
3,5-辛二烯-2-酮	1 491	水果、脂肪、蘑菇	-	0.058 \pm 0.041	-	MS, RI
萜烯类						
(+)-柠檬烯	1 185	柑橘、薄荷	-	-	0.096 \pm 0.031	MS, RI, O
苯乙烯	1 234	香脂、汽油	-	0.097 \pm 0.133	0.025 \pm 0.016	MS, RI
(-)- α -蒎烯	1 481	木头、香料	-	-	0.127 \pm 0.071	
吡嗪类						
2-甲基吡嗪	1 239	爆米花	1.669 \pm 0.081	0.918 \pm 0.402	0.689 \pm 0.348	MS, RI, O
2,5-二甲基吡嗪	1 296	可可、烤坚果、烤牛肉、药味	2.284 \pm 0.342	0.258 \pm 0.032	1.060 \pm 0.595	MS, RI, O
2-乙基吡嗪	1 307	花生酱、木头	-	0.124 \pm 0.043	0.361 \pm 0.280	MS, RI, O
2,3-二甲基吡嗪	1 319	坚果、花生酱、可可	0.199 \pm 0.009	-	-	MS, RI

续表 1

化合物	RI	气味特征	含量/($\mu\text{g/g}$)			鉴定方法
			花生油	核桃油	巴旦木油	
2-乙基-5-甲基吡嗪	1 366	水果、甜味	1.233 ± 0.277	0.111 ± 0.018	0.477 ± 0.347	MS, RI, O
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	1 422	土豆、焙烤	1.098 ± 0.470	0.194 ± 0.056	0.444 ± 0.236	MS, RI, O
其他						
2-戊基呋喃	1 218	青豆、黄油	0.079 ± 0.010	0.281 ± 0.100	0.255 ± 0.235	MS, RI
1-甲基-4-异丙基苯	1 253	溶剂、汽油、柑橘	-	-	0.093 ± 0.094	MS, RI
2-乙酰基呋喃	1 469	香脂	0.075 ± 0.022	0.176 ± 0.143	0.084 ± 0.084	MS, RI, O
4-烯丙基苯甲醚	1 639	茴香	-	-	0.377 ± 0.029	MS, RI, O
愈创木酚	1 813	烟味、甜味、药味	0.034 ± 0.025	0.051 ± 0.039	-	MS, RI
黄樟烯	1 834	香料、甜味	-	-	0.016 ± 0.012	MS, RI, O
2-乙酰基吡咯	1 917	坚果、核桃、面包	0.099 ± 0.091	-	0.223 ± 0.279	MS, RI
苯酚	1 952	苯酚味	0.036 ± 0.023	-	-	MS, RI
2-甲氧基-4-乙基苯酚	2 141	丁香、咖喱	0.228 ± 0.249	-	-	MS, RI, O

注: - 表示该化合物未检出; MS 表示由质谱鉴定; RI 表示由保留指数鉴定; O 表示由嗅闻鉴定。下同。

表 2 SAFE 提取的 3 种坚果油挥发性化合物

化合物	RI	气味特征	FD			鉴定方法
			花生油	核桃油	巴旦木油	
醛类						
己醛	1 071	青草、牛脂、脂肪	*	*	*	MS, RI
庚醛	1 171	脂肪、柑橘、腐臭	9	-	*	MS, RI, O
反-2-己烯醛	1 197	苹果、清新	*	*	-	MS, RI
辛醛	1 273	脂肪、肥皂、柠檬	9	27	9	MS, RI, O
反-2-庚烯醛	1 303	肥皂、脂肪、坚果	-	*	-	MS, RI
壬醛	1 380	脂肪、柑橘、清新	-	-	27	MS, RI, O
反-2-辛烯醛	1 407	清新、坚果、脂肪	-	*	-	MS, RI
糠醛	1 427	面包、坚果、甜味	-	*	3	MS, RI, O
反,反-2,4-庚二烯醛	1 464	坚果、脂肪	-	81	-	MS, RI, O
癸醛	1 481	肥皂、橙皮、牛脂	*	-	-	MS, RI
苯甲醛	1 486	杏仁、焦糖	81	81	-	MS, RI, O
反-2-壬烯醛	1 512	黄瓜、脂肪、清新	-	*	9	MS, RI, O
甲基糠醛	1 535	杏仁、焦糖	3	*	9	MS, RI, O
2-苯乙醛	1 601	蜂蜜、甜味	81	*	9	MS, RI, O
反-2-癸烯醛	1 620	牛脂	-	-	9	MS, RI, O
2-十一碳烯醛	1 727	药味	-	*	3	MS, RI, O
反,反-2,4-癸二烯醛	1 736	油炸、蜡味、脂肪	-	*	-	MS, RI
对甲氧基苯甲醛	1 972	薄荷、甜味	-	-	9	MS, RI, O
酯类						
γ -丁内酯	1 579	焦糖、甜味	3	3	-	MS, RI, O
γ -辛内酯	1 870	椰子	-	-	9	MS, RI, O
酸类						
乙酸	1 403	酸味	-	-	3	MS, RI, O
戊酸	1 694	汗味	-	27	9	MS, RI, O
己酸	1 801	汗味	3	*	27	MS, RI
癸酸	1 907	腐臭、脂肪	-	81	-	MS, RI, O
辛酸	2 013	汗味、奶酪	-	81	27	MS, RI, O
壬酸	2 119	清新、脂肪	-	81	*	MS, RI, O
油酸	3 172	脂肪	3	-	3	MS, RI, O

续表 2

化合物	RI	气味特征	FD			鉴定方法
			花生油	核桃油	巴旦木油	
酮类						
2-辛酮	1 269	肥皂、汽油	9	9	-	MS, RI, O
3-辛烯酮	1 385	坚果	-	*	-	MS, RI, O
3,5-辛二烯-2-酮	1 492	水果、脂肪、蘑菇	-	*	-	MS, RI
2,5-二甲基-4-羟基-(2H)-呋喃-3-酮	1 980	焦糖	-	-	*	MS, RI
萜烯类						
(+)- α -蒎烯	1 017	松脂	-	*	-	MS, RI
桉烯	1 113	胡椒、松脂、木头	-	-	*	MS, RI
(+)-柠檬烯	1 188	柑橘、薄荷	*	*	*	MS, RI
苯乙烯	1 235	香脂、汽油	*	27	*	MS, RI, O
(-)- α -蒎烯	1 484	木头、香料	-	-	9	MS, RI, O
吡嗪类						
2-甲基吡嗪	1 239	爆米花	81	*	*	MS, RI, O
2,5-二甲基吡嗪	1 296	可可、烤坚果、烤牛肉、药味	81	*	*	MS, RI, O
2,6-二甲基吡嗪	1 303	烤坚果、可可、烤牛肉	*	-	9	MS, RI, O
2-乙基吡嗪	1 308	花生酱、木头	27	27	9	MS, RI, O
2,3-二甲基吡嗪	1 319	坚果、花生酱、可可	*	*	*	MS, RI
2-乙基-5-甲基吡嗪	1 367	水果、甜味	81	81	*	MS, RI, O
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	1 422	土豆、烧烤	81	9	*	MS, RI, O
2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	1 438	土豆	*	-	-	MS, RI
3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	1 473	烧烤	-	-	*	MS, RI
其他						
甲苯	1 024	油漆	-	-	*	MS, RI
乙苯	1 112	塑料	-	*	-	MS, RI
邻二甲苯	1 125	天竺葵	-	-	*	MS, RI
间二甲苯	1 125	塑料	*	-	-	MS, RI
2-戊基呋喃	1 219	青豆、黄油	27	81	*	MS, RI, O
间异丙基甲苯	1 254	汽油	-	*	-	MS, RI
对异丙基甲苯	1 255	溶剂、汽油、柑橘	-	-	9	MS, RI, O
1,2,3-三甲基苯	1 262	塑料	-	*	-	MS, RI
2-乙酰基呋喃	1 469	香脂	-	*	*	MS, RI
植醇	1 481	鲜花	*	-	-	MS, RI
4-烯丙基苯甲醚	1 639	茴香	-	-	27	MS, RI, O
异戊酸香叶酯	1 684	水果、玫瑰花、苹果	-	*	-	MS, RI
萘	1 697	焦油	-	81	*	MS, RI, O
愈创木酚	1 812	烟味、甜味、药味	-	81	-	MS, RI, O
黄樟烯	1 835	香料、甜味	-	-	9	MS, RI, O
2-乙酰基吡咯	1 907	坚果、核桃、面包	*	27	*	MS, RI, O
2-甲氧基-4-乙炔基苯酚	2 140	丁香、咖喱	9	-	-	MS, RI, O

注：* 表示该化合物在初始浓度不能被嗅闻到。

如表 1 所示,花生油经 HS-SPME 提取得到 21 种挥发性化合物,包括醛类 8 种、酯类 1 种、酸类 1 种、吡嗪类 5 种、其他 6 种。其中含量较高的化合物包括糠醛、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2-乙

基-5-甲基吡嗪和 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪。如表 2 所示,花生油经 SAFE 提取得到 27 种挥发性化合物,其中 $FD \geq 3$ 的风味化合物有 16 种。苯甲醛、2-苯乙醛、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2-

乙基-5-甲基吡嗪和3-乙基-2,5-二甲基吡嗪的FD均为81,对花生油气味贡献最大;其次是2-乙基吡嗪、2-戊基呋喃、庚醛、辛醛、2-辛酮、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、甲基糠醛、 γ -丁内酯、己酸和油酸。除上述种类挥发性化合物外,吡啶、吡咯、吡喃、硫化物和烷烃类化合物也被报道^[4,6,26-27]。花生的品种、焙烤工艺、挥发性成分萃取方法的差异均能导致风味化合物种类的不同。而吡嗪类化合物在所有关于花生油的研究中均被报道,被认为是花生油的关键气味成分^[4,6,8-9],其赋予花生油坚果、烘烤和焦糖气味,与本研究结果一致。

核桃油经HS-SPME提取得到26种风味化合物,主要有醛类9种、酯类1种、酸类5种、酮类2种、萜烯类1种、吡嗪类5种、其他3种。其中含量较高的化合物包括己醛、糠醛、乙酸和2-甲基吡嗪。核桃油经SAFE提取得到40种风味化合物,其中FD \geq 3的风味化合物有17种。其中,反,反-2,4-庚二烯醛、苯甲醛、癸酸、辛酸、壬酸、2-乙基-5-甲基吡嗪、2-戊基呋喃、萘和愈创木酚的FD均为81,对核桃油气味贡献最大;其次是辛醛、戊酸、苯乙烯、2-乙基吡嗪、2-乙酰基吡咯、2-辛酮、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪和 γ -丁内酯。本研究中醛类化合物的含量较高,而在微波预处理的核桃油中,吡嗪类化合物是最重要的气味成分^[12,28]。这与核桃的烘干和前处理方式有关。

巴旦木油经HS-SPME提取得到25种风味化合物,包括醛类8种、酯类2种、酸类1种、萜烯类3种、吡嗪类5种,其他6种。其中含量较高的化合物包括糠醛、2-苯乙醛、2-甲基吡嗪和2,5-二甲基吡嗪。巴旦木油经SAFE提取得到40种风味化合物,其中FD \geq 3的风味化合物有21种。其中,壬醛、己酸、辛酸和4-烯丙基苯甲醚的FD均为27,对巴旦木油气味贡献最大;其次是辛醛、反-2-壬烯醛、甲基糠醛、2-苯乙醛、反-2-癸烯醛、对甲氧基苯甲醛、 γ -辛内酯、戊酸、(-)- α -蒎烯、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、对异丙基甲苯、黄樟烯、糠醛、2-十一碳烯醛、乙酸和油酸。单从FD的分布看,巴旦木油的整体风味弱于花生油和核桃油。综上,SAFE不但检出与HS-SPME相同的3种坚果油的挥发性风味成分,还得到其他中等和低等挥发性成分。造成HS-SPME检出的挥发性风味成分含量低的原因,可能是挥发性成分在被吸附过程中存在平衡和竞争作用,从而影响一些化合物的提取效率。

2.2 3种坚果油关键风味成分

3种坚果油的挥发性成分主要有醛类、吡嗪类、吡咯类、呋喃类、酸类等化合物。醛类化合物主要来自于油脂氧化,阈值一般很低^[29],具有脂肪香味。苯甲醛、苯乙醛是苯丙氨酸相关代谢的产物^[30]。糠醛具有烤香味,其衍生物可能是来源于糖类的降解^[31]。而吡嗪类、吡咯类、呋喃类化合物普遍存在于烘烤坚果中,其形成与美拉德反应有关^[23],且属于低感官阈值物质^[12],具有强烈的焦糖香气和坚果烘烤香味。坚果油中呈香物质多,每种物质的含量和贡献差异导致综合风味的差异。醛类化合物多带有坚果味和脂肪味,吡嗪类化合物多是焙烤味、爆米花味或花生酱味,即为花生油的主体香气特征。酸类化合物多呈现奶酪和脂肪味,另有呈现坚果、核桃和面包风味的2-乙酰基吡咯以及焙烤风味的吡嗪类物质共同构成核桃油的香气特征。而巴旦木油的主体香气分别来源于呈现脂肪、柑橘、清新味的壬醛,汗味的己酸,奶酪味的辛酸和茴香味的4-烯丙基苯甲醚及烤坚果、可可味以及椰子的混合气味为主。

总体而言,挥发性物质的种类、含量和香气稀释因子决定了整体风味的差异,花生油、核桃油和巴旦木油香气浓郁,有共同的香气主体,也有可以区分彼此的特征物质。花生油中的关键风味化合物有8种,分别为苯甲醛、2-苯乙醛、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、2-乙基吡嗪和2-戊基呋喃;核桃油中的关键风味成分有7种,包括反,反-2,4-庚二烯醛、苯甲醛、癸酸、辛酸、壬酸、2-乙基-5-甲基吡嗪和2-戊基呋喃;巴旦木油的关键风味成分以壬醛、己酸、辛酸和4-烯丙基苯甲醚为主。

3 结论

通过对比HS-SPME和SAFE对于3种坚果油风味成分的提取效果可以看出,SAFE可以更全面地提取挥发性成分。通过芳香提取物稀释分析确定不同坚果油的关键气味成分更为可靠。3种坚果油的主体香气都呈现浓郁焙烤风味,但又有所差异。综合而言,花生油的关键风味成分包括苯甲醛、2-苯乙醛、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、2-乙基吡嗪和2-戊基呋喃;核桃油的关键风味成分包括反,反-2,4-庚二烯醛、苯甲醛、癸酸、辛酸、壬酸、2-乙基-5-甲基吡嗪和2-戊基呋喃;巴旦木油的关键风味成分以壬醛、己酸、辛酸和4-烯丙基苯甲醚为主。

参考文献:

[1] 中国疾病预防控制中心营养与健康所. 中国食物成分

- 表(标准版)[M]. 北京:北京大学医学出版社,2018.
- [2] DEL GOBBO L C, FALK M C, FELDMAN R, et al. Effects of tree nuts on blood lipids, apolipoproteins, and blood pressure: systematic review, meta - analysis, and dose - response of 61 controlled intervention trials[J]. *Am J Clin Nutr*, 2015, 102 (6): 1347 - 1356.
- [3] MIRALIAKBARI H, SHAHID F. Lipid class compositions, tocopherols and sterols of tree nut oils extracted with different solvents[J]. *J Food Lipids*, 2008, 15(1): 81 - 96.
- [4] 刘晓君. 炒籽对花生油风味和品质的影响[D]. 江苏无锡:江南大学, 2011.
- [5] 黄克霞, 李进伟, 曹培让, 等. 微波处理对花生油品质及风味的影响[J]. *中国油脂*, 2017, 42(7): 30 - 34.
- [6] 王丽, 王强, 罗红霞, 等. 花生烘烤条件优化及主要风味物质研究[J]. *食品工业*, 2015, 36(5): 24 - 26.
- [7] LIU X, JIN Q, LIU Y, et al. Changes in volatile compounds of peanut oil during the roasting process for production of aromatic roasted peanut oil[J]. *J Food Sci*, 2011, 76(3): 404 - 412.
- [8] BAKER G L, CORNELL J A, GORBET D W, et al. Determination of pyrazine and flavor variations in peanut genotypes during roasting[J]. *J Food Sci*, 2003, 68(1): 394 - 400.
- [9] LEUNISSEN M, DAVIDSON V J, KAKUDA Y. Analysis of volatile flavor components in roasted peanuts using supercritical fluid extraction and gas chromatography - mass spectrometry[J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44(9): 2694 - 2699.
- [10] BVCKHOLZ L L Jr, DAUN H, STIER E, et al. Influence of roasting time on sensory attributes of fresh roasted peanuts[J]. *J Food Sci*, 1980, 45(3): 547 - 554.
- [11] WILLIAMS J E, DUNCAN S E, WILLIAMS R C, et al. Flavor fade in peanuts during short - term storage[J]. *J Food Sci*, 2010, 71(3): 265 - 269.
- [12] 周拥军, 郇海燕, 房祥军, 等. SPME - GC - MS 分离鉴定山核桃的挥发性风味物质[J]. *中国粮油学报*, 2012, 27(6): 115 - 119.
- [13] OJEDA - AMADOR R M, SALVADOR M D, GÓMEZ - ALONSO S, et al. Characterization of virgin walnut oils and their residual cakes produced from different varieties [J]. *Food Res Int*, 2018, 108: 396 - 404.
- [14] ABDALLAH I B, TLILI N, MARTINEZFORCE E, et al. Content of carotenoids, tocopherols, sterols, triterpenic and aliphatic alcohols, and volatile compounds in six walnuts (*Juglans regia* L.) varieties [J]. *Food Chem*, 2015, 173: 972 - 978.
- [15] BAIL S, STUEBIGER G, UNTERWEGER H, et al. Characterization of volatile compounds and triacylglycerol profiles of nut oils using SPME - GC - MS and MALDI - TOF - MS [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2010, 111(2): 170 - 182.
- [16] MDELM C, ML R D C, MARTINEZ A R, et al. Analysis of volatile compounds in edible oils using simultaneous distillation - solvent extraction and direct coupling of liquid chromatography with gas chromatography [J]. *Eur Food Res Tech*, 2000, 211(1): 45 - 51.
- [17] LEE J, VÁZQUEZ - ARAÚJO L, ADHIKARI K, et al. Volatile compounds in light, medium, and dark black walnut and their influence on the sensory aromatic profile [J]. *J Food Sci*, 2015, 76(2): 199 - 204.
- [18] XIAO L, LEE J, ZHANG G, et al. HS - SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry - roasted almonds (*Prunus dulcis*) [J]. *Food Chem*, 2014, 151: 31 - 39.
- [19] FRANKLIN L M, KING E S, CHAPMAN D. Flavor and acceptance of roasted California almonds during accelerated storage [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(5): 1222 - 1232.
- [20] LASEKAN O, ABBAS K. Analysis of volatile flavour compounds and acrylamide in roasted Malaysian tropical almond (*Terminalia catappa*) nuts using supercritical fluid extraction [J]. *Food Chem Toxicol*, 2010, 48(8/9): 2212 - 2216.
- [21] AGILA A, BARRINGER S. Effect of roasting conditions on color and volatile profile including HMF level in sweet almonds (*Prunus dulcis*) [J]. *J Food Sci*, 2012, 77(4): 461 - 468.
- [22] VÁZQUEZARAÚJO L, VERDÚ A, NAVARRO P, et al. Changes in volatile compounds and sensory quality during toasting of Spanish almonds [J]. *Int J Food Sci Tech*, 2009, 44(11): 2225 - 2233.
- [23] CANTALEJO M J. Analysis of volatile components derived from raw and roasted earth - almond (*Cyperus culentus* L.) [J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45(5): 1853 - 1860.
- [24] LEE J, XIAO L, ZHANG G, et al. Influence of storage on volatile profiles in roasted almonds (*Prunus dulcis*) [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(46): 11236 - 11245.
- [25] ERTEN E S, CADWALLADER K R. Identification of predominant aroma components of raw, dry roasted and oil roasted almonds [J]. *Food Chem*, 2017, 217: 244 - 253.
- [26] 楼飞, 刘源, 孙晓红, 等. 花生酱挥发性风味成分的鉴定[J]. *食品科学*, 2009, 30(24): 393 - 396.
- [27] CHI T H, QI Z J, MIN H L, et al. Positive identification of new alkyloxazoles, alkylthiazoles, and piperidine in roasted peanut flavor [J]. *J Agric Food Chem*, 1983, 31(6): 1384 - 1386.
- [28] ZHOU Y, FAN W, CHU F, et al. Improvement of the flavor and oxidative stability of walnut oil by microwave pretreatment [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2016, 93(11): 1563 - 1572.
- [29] 罗章, 马美湖, 孙术国, 等. 不同加热处理对牦牛肉风味组成和质构特性的影响 [J]. *食品科学*, 2012, 33(15): 148 - 154.
- [30] 刘源, 徐幸莲, 周光宏. 南京酱牛肉风味研究初报 [J]. *江苏农业科学*, 2004(5): 101 - 104.
- [31] ZHU M, SHEN X, CHEN J, et al. Determination of volatile compounds of Chinese traditional aromatic sunflower seeds (*Helianthus annulus* L.) [J]. *Int J Food Eng*, 2015, 11(1): 85 - 89.